

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第434号	氏名	杜若 祐平
審査委員	主査	隅田 泰生	
	副査	門川 淳一	橋本 雅仁
		金子 芳郎	

平成28年1月12日16:30から行われた学位論文発表会において、審査委員を含む19名の前で学位論文の内容が説明され、その後、以下に示すような質疑応答が行われ、いずれについても満足すべき回答を得ることが出来た。

[質問1] イズロン酸の合成において、メチルエステルにすると4位にTBDMSが入らない理由は？ [回答1] 6位を参加してメチルエステルにすると、4位の電子密度が下がって、OHの求核性が下がる。また、メチルエステルのカルボニルと4位のOHの間に分子内水素結合が生じていると思われる。

[質問2] デルマタン硫酸の二糖全16種類の合成が達成できなかった理由は？ [回答2] イズロン酸の3位に硫酸基が入った二糖は、天然にないことから優先順位を下げた。また、3位の保護基の選択的除去が非常に困難であり、DDQ酸化反応よりもよい条件を探すことが出来なかった。収量が低く、合成を進めるための量を確保することに時間がかかったため、博士課程の間に終了できなかった。

[質問3] Tetraacetate 14 の合成において、収率が悪いのはどうしてか？ エポキシ体を単離すれば収率は上がるのではないかと？ [回答3] 種々条件を変化させ、66%が得られた。これが最大と思っている。エポキシの単離は原料とのRF値の差が小さく、かえって収率の低下を招いたので、in situで行った。

[質問4] リンカー化合物の構造を対称的な化合物にしないのはなぜか？ [回答4] 当研究室で実績のある分子を変化させると、過去のデータとの比較が出来にくいため、あえて同じとした。

[質問5] シュガーチップ上の糖鎖へのタンパク質の結合量を直接評価しているが、固定化した糖鎖の量は一定なのか？ [回答5] 結合量の大小で評価しているのが、固定量に依存するため、説明しやすいのでこの図を用いたが、本質的に正しくなく、それぞれの解離常数を求めなければならない。データは別にあるので、博士論文の内容を投稿する際に追加する。

[質問6] 糖鎖結合活性を求める際に、陽性コントロールとなる糖鎖との比較が必要なのではないか？ [回答6] 高分子量の天然由来硫酸化糖であるヘパリンやコンドロイチン硫酸Eとの比較データがあるので、博士論文の内容を投稿する際に追加する。

[質問7] 単に電荷で結合しているだけではないのか？ [回答7] 固定化するデルマタン硫酸の部分二糖構造の相対濃度を変化させた実験を別途行っており、構造の差が現れているというデータが別にあるので、博士論文の内容を投稿する際に追加する。

[質問8] リガンド複合体までの収率に大きな差があるのはどうしてか？ [回答8] 最終精製がゲル濾過であるため、純粋なフラクションだけを集めたため、差があるように見える。混合物のフラクションを集めて精製を繰り返せば、同様の収率になるとと思われる。

[質問9] 逆つなぎの二糖構造は考えないのか？ [回答9] あくまでも天然物から酵素で切り出せる二糖をターゲットにした。逆つなぎの二糖は同じ中間体から合成可能である。

[質問10] 酵素で天然物を切り出して、それを還元するという戦略はどうか？ [回答10] 還元時に、コンドロイチンタイプが生成するので、よい方法とは思えない。

以上から審査委員会では、申請者が博士課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士（工学）の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。